

УДК 543.422.8

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ОСАДКОВ СНЕГОВОГО ПОКРОВА КАК ИНДИКАТОРОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

О.Ю.Белозерова, Г.П.Королева, Л.А.Павлова
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1 А
obel@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 6 сентября 2002 г.

Методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа исследованы твердые осадки снегового покрова с целью проведения геохимического мониторинга региона озера Байкал. Детальное изучение на микронном уровне изменений фазового и химического состава твердой составляющей снегов по мониторинговому профилю с разной степенью техногенной нагрузки позволит выявить основные источники загрязнения и оценить их влияние на окружающую среду региона.

Белозерова Ольга Юрьевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгено-спектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, исследование микрочастиц, минералогия, экология.

Автор 54 научных публикаций, в том числе 1 монографии.

Королева Галина Петровна - кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: геохимия гипергенных процессов, геохимический

поиск по вторичным ореолам и мониторингу окружающей среды.

Автор 66 научных публикаций, в том числе 1 монографии.

Павлова Людмила Анатольевна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: рентгено-спектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов, взаимодействие электронов и рентгеновского излучения с веществом, экология.

Автор более 90 опубликованных работ, в том числе 2 монографий.

В результате интенсивной производственной деятельности промышленные центры оказывают пагубное воздействие на окружающую среду, изменяя ее химические и физические характеристики.

Одной из особенностей загрязнения атмосферного воздуха является полиэлементность состава аэрозольных выпадений. Это связано с тем, что выбросы предприятий основных отраслей промышленности и ТЭЦ содержат широкий спектр химических элементов [1]. Изучение максимально возможного круга элементов в депони-

рующих средах позволяет определить геохимические циклы их распределения и идентифицировать источники загрязнения.

Снеговой покров является информативным индикатором для исследования и мониторинга загрязнения атмосферных осадков, воздуха, поверхностных вод и почв. Механизмы выведения химических элементов из техногенных потоков в депонирующие природные среды, такие как снег, зависят, прежде всего, от химических соединений, в которые входят эти элементы.

При изучении снегового покрова важными

аналитическими задачами являются определение фазового состава минеральных составляющих твердых осадков как природного, так и техногенного генезиса и их количественный анализ. Перспективным методом решения подобных задач является рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА).

В данной работе изучен фазовый и химический состав твердых осадков снега по мониторинговому профилю региона озера Байкал, начиная с чистых (фоновых) зон, включая зоны высокого антропогенного давления.

Подготовка образцов к исследованию

Рассмотрено два способа приготовления образцов.

1. Для проведения фазового анализа исследуемые объекты наклеивали на полированную медную и латунную подложки коллодием [2, 3]. Твердый осадок располагали на подложке тонким слоем. Распределяли по поверхности под микроскопом стеклянной палочкой. Небольшое количество жидкого коллодия пипеткой наносили на подложку. По мере высыхания коллодий способствовал их частичному распределению на подложке.

2. Для определения химического состава образцы готовили в виде запрессовок в эпоксидной смоле [3-5]. Далее полировали послойно до достижения удовлетворительной поверхности, требуемой для анализа [4].

Для обеспечения электропроводности исследуемых образцов на их поверхность в том и другом случае методом напыления в вакууме нанесли пленку углерода толщиной 20-30 нм [5, 6].

Фазовый анализ

На микроанализаторе Superprobe-733 в режиме растрового электронного микроскопа изучен фазовый состав твердых осадков снежного покрова, размеры и формы выделения фаз, однородность их распределения. Исследования проведены по мониторинговому профилю, начиная с чистых фоновых зон (Тибельти, Жемчуг, Большие Коты), включая зоны высокого антропогенного давления (Шелехов, Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Саянск).

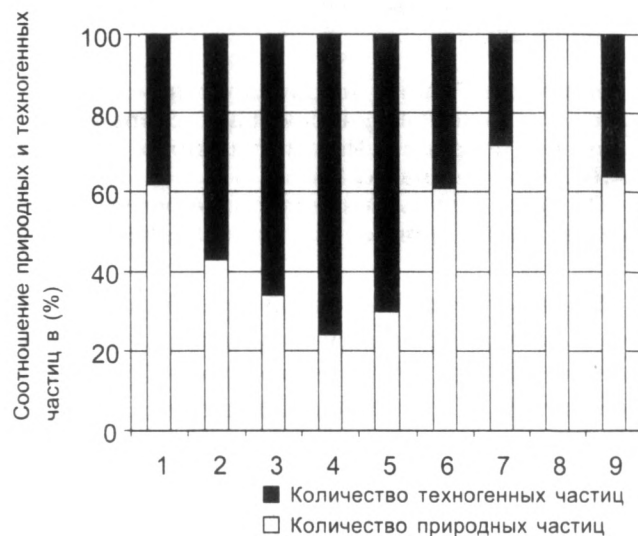
Твердый осадок снежного покрова представляет собой сложную смесь минеральных составляющих. Минеральные фазы выделяются в виде индивидуальных частиц либо их слипшихся агрегатов разнообразных размеров (от 1 до 300 микрон).

Изменение фазового состава по мониторинговому профилю с разной степенью техногенной

нагрузки отличается соотношением частиц природного и техногенного происхождения. Критериями для отнесения частиц к природной или техногенной компоненте послужили разные формы выделения фаз и микроэлементный состав. Было выделено несколько типов частиц: четко ограниченные частицы правильной формы, полуграниченные, округлые, сферические, сферические полые, хлопьевидные.

Природная компонента преимущественно состоит из частиц терригенного (образующихся при эрозии почв и горных пород) и биогенного происхождения. Она хорошо выражена силикатной минеральной составляющей, представленной полевыми шпатами, пироксенами, кварцем, кальцитами, алюмосиликатами, амфиболами, гранатами, и занимает большую часть по площади во всех зонах. Антропогенная же компонента состоит из частиц пыли, обусловленной в первую очередь производственными процессами, автотранспортом, а также образующейся при сжигании бытового мусора. Она представлена в основном сажистой фазой с соединениями углерода, карбонатами, карбидами, сульфидами металлов и преобладает в зонах высокого антропогенного давления.

Соотношение частиц природного и искусственного происхождения в твердом осадке снежного покрова разных территорий по профилю представлено на рисунке. Из него видно, что это соотношение различно и зависит от степени антропогенного воздействия на окружающую среду.



Изменение фазового состава твердых осадков снежного покрова по мониторинговому профилю с разной степенью техногенной нагрузки

(Станции наблюдений: 1 - Иркутск; 2 - Ангарск; 3 - Шелехов; 4 - Усолье-Сибирское; 5 - Черемхово; 6 - Саянск; 7 - Тибельти; 8 - Жемчуг; 9 - Большие Коты)

В фоновых районах (Тибельти, Жемчуг и Большие Коты) природная компонента различных выпадений, накапливаемых снеговым покровом, составляет 65-100 %. Антропогенная - 30-35 %. Необходимо также отметить, что в фоновых районах, наряду с природными минералами, встречаются растительные волокна, шерсть, пластинчатые, губчатые, шестоватые выделения аутигенных минералов, требующих специальной диагностики.

В Иркутске, Саянске природная компонента составляет 60-62 %, в то время как в городах с высоким антропогенным давлением (Шелехов, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово) она значительно меньше - 22-42 %. Антропогенная же компонента в этих городах преобладает до 58-80 %.

Таким образом, данные фазового состава минеральных составляющих твердых осадков снегового покрова отражают геохимическую специфику действующих промышленных комплексов по территории мониторингового профиля и позволяют оценить уровень их техногенного воздействия на окружающую среду региона.

Изучение химического состава твердых осадков снегового покрова

Химический состав минеральных фаз твердых осадков снега изучен на частицах размером 10-30 микрон, которые можно рассматривать как массивные образцы. Размер частиц оценивали по изображениям в режиме растрового электронного микроскопа с погрешностью $\leq 10\%$ отн.

Измерения проведены на микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd, Япония) с волновой регистрацией рентгеновского излучения. Оптимальные условия анализа исследуемых объектов выбраны согласно рекомендациям [3, 7, 8]: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 10 нА, диаметр зонда 1 мкм, экспозиция съемки 10 с.

В качестве образцов сравнения использовали массивные плоскополированные образцы оксидов и минералов известного состава.

Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов выполнен PAP-методом [9] по программе MARSHALL [10, 11], адаптированной в математическое обеспечение микроанализатора Superprobe-733. Результаты определения химического состава в некоторых минеральных фазах твердых осадков снега по мониторинговому профилю приведены в табл. 1-4. Из таблиц видно, что основу твердой фазы снега составляет алюмосиликатное вещество, содержащее основные поро-

дообразующие элементы (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cr). Среди минералов коренных пород во всех зонах встречаются кварц, полевые шпаты, альбиты, плагиоклазы, амфиболы, реже слюда и Fe-Mg минералы. Элементный состав в зоне влияния промышленных предприятий во многом зависит от их специфики. Так, в твердом осадке снеговых проб Шелехова (табл.2) преобладают микрочастицы оксидов и карбидов Al, металлические сферулы сульфидов Fe. В снеговых же пробах, взятых в районе города Усолье-Сибирское (табл. 3), преобладают карбонаты, кальциты, металлические сферулы карбидов и магнетитов. В районе Черемхова (табл.4) в твердом осадке преобладает сажистая фаза с выделением карбидов и диоксидов.

Анализ результатов определения элементного состава минеральных составляющих снегового покрова показал, что уровень загрязнения последнего увеличивается от фоновых зон к промышленным районам с высокой техногенной нагрузкой.

Заключение

Таким образом, в данной работе изучен фазовый и химический состав твердых осадков снегового покрова с целью проведения геохимического мониторинга региона озера Байкал.

Детальное изучение на микронном уровне изменений фазового и элементного состава твердой составляющей снегов позволит выявить основные источники загрязнения и их влияние на окружающую среду, а также оценить уровень распределения материала техногенных выбросов в чистых зонах, зонах антропогенного давления, региональных и глобальных миграционных циклах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ
(проект 01-05-97233-р2001байкал).*

Таблица 1

Химический состав минеральных фаз твердых осадков снега, определенный по мониторинговому профилю в фоновых зонах

Точка профиля	Минералы природной и антропогенной компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ZnO	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	Сумма
Тибельты	Полевой шпат	0,26		18,50	64,93	16,02										99,71
	Плагиоклаз	3,98		30,89	51,68		12,77								0,13	99,32
	Биотит	0,12	10,26	18,49	34,85	8,22		1,59			18,23					91,89
	Амфибол	1,32	9,65	13,83	43,14	0,39	10,89	0,30			15,36					94,88
	Кварц				95,97		2,31				0,11					98,39
Жемчуг	Аутигенная фаза		21,22	1,43	45,37	0,13	0,12				0,60					68,87
	Полевой шпат	0,49		18,08	64,33	16,11					0,21					99,22
	Плагиоклаз	8,22		22,34	63,18	0,18	3,68				0,21					97,81
	Амфибол	1,66	9,22	14,10	40,94	0,33	10,77	0,33			17,71					95,06
	Кварц				100,6											100,59
	Оливин		29,56	0,25	36,86		0,37			0,31	32,81					100,16
	Гранат		2,31	20,40	36,03		2,65			2,68	34,04					98,11
	Альбит	7,94		21,17	68,46	0,57	0,26				0,16					98,56
Большие Коты	Пироксен	0,67	24,49	0,90	56,60	0,21	13,27				0,16					96,30
	Альбит	11,15		19,15	68,10						0,13					98,53
	Плагиоклаз	9,76		22,23	64,92		3,23									100,14
	Амфибол	1,76	8,42	12,26	41,93	0,82	10,37	1,25		0,19	18,91					95,91
	Амфибол		3,69	20,83	45,30	0,11	18,16	0,23			8,40			0,27		96,99
	Кварц				102,2										0,82	102,24
	Техноген. сферическая	0,10	0,74	23,45	32,94	0,63	1,77	0,26			3,01					63,72
	Техноген. ограниченная			82,83					0,66							82,83
	Аутигенная сферическая		1,96	24,17	39,60	0,23	6,67	0,70			3,80					77,79
	Металлическая сфераула		0,87	3,91	13,09		2,11			1,50	67,19			0,16		88,83
	Техноген. ограниченная			92,35							0,12					92,47

Таблица 2

Химический состав минеральных фаз твердых осадков снега, определенный по мониторинговому профилю в зоне (1) антропогенного давления

Точка профиля	Минералы природной и антропогенной компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ZnO	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	Сумма
Шелехов	Кварц				10,8											100,8
	Пироксен		18,28		55,89		25,25									99,42
	Полевой шпат	0,49		18,13	63,79	15,71										98,12
	Магнетит			0,18							89,13					89,31
	Техноген. ограниченная			77,60											0,27	77,87
	Техноген. ограниченная			84,90											0,18	85,08
	Техноген. хлоридный		22,67				32,44								0,17	55,28
	Сульфид			0,30	1,40		0,35				78,68		45,86			126,59
	Металлическая сфера			0,35	5,17		0,18			0,44	106,5		0,82	0,34		113,80
	Техноген. сферическая		2,55	28,03	50,98	1,78	6,04	0,69			5,93			0,18		96,18
	Сферическая полая		2,97	26,79	18,85		30,94	0,84	0,23	0,28	9,07			0,31		90,28
	Кварц			0,11	100,4											100,51
Иркутск	Полевой шпат	0,33		18,38	65,30	15,95										99,96
	Альбит	11,40		19,96	69,67						0,16					101,19
	Сферическая фаза	0,16	7,45	23,20	39,51	0,90	0,76	1,67			22,99			0,13		96,77
	Сферическая фаза		5,19	23,16	42,36	0,17	18,89	0,30			6,48					96,55
	Металлическая сфера		0,22	3,42	6,16						78,30					88,10
	Метал. ограниченная										77,58					77,58
	Техноген. хлоридный		2,25	33,47	47,60			1,54			3,43					88,29
	Техноген. сферическая		3,63	29,19	49,19						3,92					85,93
	Техноген. ограниченная	0,72		80,04	0,20						0,14					81,10

Таблица 3
Химический состав минеральных фаз твердых осадков снега, определенный по мониторинговому профилю в зоне (2) антропогенного давления

Точка профиля	Минералы природной и антропогенной компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	ZnO	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	Сумма
Ангарск	Кварц				99,57										99,57
	Полевой шпат	0,32	0,67	20,18	68,37	6,13	0,42	0,70		1,77					98,56
	Плагноклаз	6,10		27,53	54,84		9,42			0,18					98,07
	Ильменит		0,20	1,75	2,39			67,54		23,21					95,09
	Сферическая полая		0,86	27,73	53,70	1,84	3,26	0,29		2,93					90,61
	Металлическая сфераула			0,89	5,17		0,41			40,19			0,29	0,21	47,16
	Техноген. огираненная				0,50					72,25		0,75			73,50
	Техноген. хлопьевидн.		0,44	33,25	41,62		0,39	0,95		2,41					79,06
	Техноген. сферическая	0,21	1,97	29,16	46,59	0,94	11,77	0,90		5,51					97,05
	Кварц			0,74	98,84										99,58
Усолъе-Сибирское	Алюмосиликат		0,89	6,08	85,96	1,96				4,74					99,63
	Амфибол		3,98	17,86	54,17	0,13	17,15	0,21		4,62					98,12
	Магнетит			0,18	0,64		0,38			89,45					90,65
	Карбонат		0,42				58,17			0,12					58,71
	Кальцит		23,35				1,84								55,19
	Сферическая фаза		0,66	32,92	51,92	0,33	0,53	0,26		10,71					97,33
	Сферическая полая	0,28	0,68	33,15	52,79	3,59	5,04			0,62					96,15
	Металлическая сфераула		0,92	11,77	17,91		3,32	0,17		57,51					91,60
	Металлическая сфераула		0,11	3,17	19,67		0,64			72,35					95,94
	Техноген. сферическая		4,05	22,44	32,33		27,43	2,19		6,90					95,34
	Техноген. сферическая		0,71	32,68	52,04	0,38	0,79	0,29		11,03					97,92
	Техноген. полусферич.		0,12	3,19			0,19			84,69					88,19
	Техноген. огираненная	0,18	2,16	19,97	1,30		4,55	3,07		21,03					93,14
	Техноген. аморфная		0,64		0,59		18,6							0,63	20,50

Таблица 4
Химический состав минеральных фаз твердых осадков снега, определенный по мониторинговому профилю в зоне (3) антропогенного давления

Точка профиля	Минералы природной и антропогенной компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ZnO	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	Сумма
Черемхово	Кварц				99,18											99,18
	Полевой шпат			17,74	68,14	14,17					0,13					100,18
	Амфибол		1,63	13,04	59,46	0,33	17,52	0,23			5,01					97,22
	Алюмосиликат		0,56	40,37	53,73	0,47	0,35				0,67					96,15
	Биотит		11,13	13,64	35,36	9,39		3,49			19,83				0,14	92,98
	Магнетит			1,36	2,56						86,77					90,69
	Сферическая полая		2,61	23,44	56,25	0,28	5,23	1,20			6,42					95,43
	Сферическая полая		0,49	11,71	11,14		42,87				1,17			28,21		95,59
	Сферическая полая		1,33	12,90	41,16	0,95	1,93				31,79					90,06
	Металлическая сфераула				4,76					0,34	104,5		3,13	0,22		112,96
	Металлическая сфераула		1,15	1,03	1,59		3,09			2,15	81,65			0,27		90,93
	Техноген. сферическая		3,25	24,61	55,21	0,33	7,97	0,43			5,56					97,36
	Техноген. ограниченная		0,11	0,90	66,48						0,67				0,36	68,52
	Техноген. ограниченная		0,1	0,13	37,21	0,19	0,22		0,17		0,38	0,80		2,59		41,79
	Техноген. хлопьевидн.		1,07	31,12	46,53	0,52	0,95				1,01				0,27	81,47
Саянск	Кварц				99,63											99,63
	Полевой шпат	1,32		18,66	64,08	13,62										97,68
	Амфибол	0,68	10,40	6,58	45,65		22,01	4,12			9,61			0,23		99,28
	Альбит	10,91		20,15	67,48	0,14	0,18		0,27		0,19					99,32
	Магнетит								0,49		91,54					92,03
	Ильменит							48,72		2,21	43,10					94,03
	Техноген. ограниченная				0,26		0,10				77,84	0,64			0,12	78,96
	Техноген. сферическая				81,97			11,09		0,20	4,52					97,78
	Техноген. сферическая		3,35	18,78	27,20	0,45	20,09	18,66	0,23		6,82					95,58

ЛИТЕРАТУРА

1. Шатилов А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика пылевых атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2001. 23 с.
2. Белозерова О.Ю. Учет размера частиц при рентгеноспектральном микроанализе твердых осадков снегового покрова / О.Ю.Белозерова, А.Л.Финкельштейн, Л.А.Павлова, В.Г.Баранкевич // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, № 1. С.29-33.
3. Павлова Л.А. Методические особенности электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа объектов окружающей среды / Л.А.Павлова, О.Ю.Белозерова, Л.Ф.Парадина // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, № 5. С.490-498.
4. Маликов Ю.И. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде: Методические рекомендации. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983. 36 с.
5. Павлова Л.А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов / Л.А.Павлова, О.Ю.Белозерова, Л.Ф.Парадина, Л.Ф.Суворова. Новосибирск: Наука, 2000. 223 с.
6. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
7. Jambers W. Single particle characterization of inorganic suspension in Lake Baikal, Siberia / W.Jambers, R.Van Grieken // Environ. Sci. Technol. 1997. V.31, № 5. P.1525-1533.
8. Jambers W. Single particle characterisation of inorganic and organic North Sea suspension / W.Jambers, V.Dekov, R.Van Grieken // Marine Chemistry. 1999. V.67. P.17-32.
9. Pouchou J. L. A new model for quantitative X-ray microanalysis. Pt 1. Applications to the analysis of homogeneous samples / J. L. Pouchou, F. Pichoir // Rech. Aerospat. 1984. V. 3. P. 13-38.
10. Канакин С.В. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC / С.В.Канакин, Н.С.Карманов // Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 1998. С.67.
11. Карманов Н.С. Модернизация электронно-зондового микроанализатора MAP-3 / Н.С.Карманов, С.В.Канакин // Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 1998. С.24.

* * * * *

X-RAY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF SOLID SNOW COVER SEDIMENTS AS INDICATORS OF ENVIRONMENT POLLUTION

O.Yu.Belozerova, G.P.Koroleva, L.A.Pavlova

The solid snow cover sediments were investigated by X-ray electron probe microanalysis aimed at geochemical monitoring of Baikal region. The detailed study on the micron level of phase and element composition variations of solid sediments from monitoring profile at different degree of anthropogenic stress allows identification of basic pollution sources and to evaluate their influence on the environment of the region.